

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-118002

(43)Date of publication of application : 22.07.1982

(51)Int.Cl.

C01B 13/20  
 // C01F 5/06  
 C01F 7/30  
 C01G 1/02  
 C01G 9/03  
 C01G 23/00  
 C01G 25/02  
 C01G 49/00  
 C30B 29/16

(21)Application number : 55-189561

(71)Applicant : KAMATA KIICHIRO

(22)Date of filing : 29.12.1980

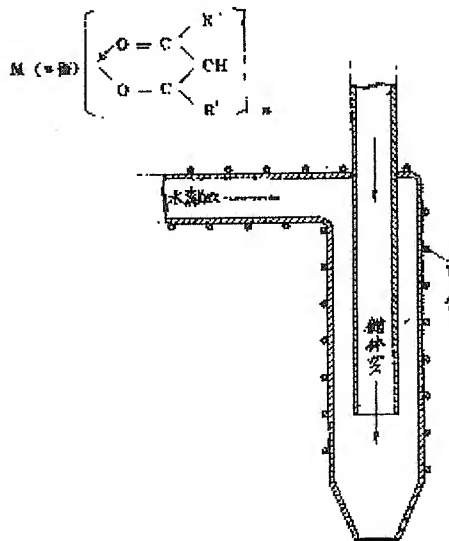
(72)Inventor : KAMATA KIICHIRO

## (54) MANUFACTURE OF OXIDE BY CHEMICAL VAPOR PHASE DEPOSITION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a metallic oxide by a chemical vapor phase deposition method at a relatively low temp. such as about 350W800° C by using a β-diketone metallic complex as a metallic compound as starting material and steam as an oxidizing gas.

CONSTITUTION: A β-diketone metallic complex represented by the formula (where M is a metal; (n) is the valence of the metal; and each of R and R' is CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S or C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O) is used. For example, an inert gas such as nitrogen contg. aluminum acetylacetonate[Al(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] is fed into the inner tube of a doubleply tube type nozzle, and an inert gas contg. an equiv. or more of oxygen necessary for the oxidation of the metallic element in said metallic complex is fed into the outer tube of the nozzle. They are mixed, and the gaseous mixture is sprayed on a substrate such as an Si plate heated to about 350° C to form an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. By passing said gaseous mixture through a heated tubular furnace, fine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder can be obt'd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-118002

⑤ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和57年(1982)7月22日
C 01 B 13/20		7059-4G	
// C 01 F 5/06		7106-4G	発明の数 2
		7106-4G	審査請求 未請求
		7106-4G	
C 01 G 1/02		7202-4G	
		7202-4G	
		7202-4G	
		7202-4G	
		7202-4G	
		7202-4G	
		7202-4G	
C 30 B 29/16		6703-4G	

(全 13 頁)

⑭ 化学気相析出法による酸化物の製造法

長岡市深沢町1769の1

⑯ 出 願 人 鎌田喜一郎

長岡市深沢町1769の1

⑰ 特 願 昭55-189561

⑱ 出 願 昭55(1980)12月29日

⑲ 代 理 人 弁理士 吉井昭栄

⑳ 発 明 者 鎌田喜一郎

明 細 書

1 発明の名称 化学気相析出法による

酸化物の製造法

2 特許請求の範囲

1 化学気相析出法において蒸着の対象となる金属のβ-ジケトン錯体の単一又は複合蒸気とキャリアガスとしての不活性混合ガスに錯体中に含有される金属元素の酸化に必要な当量以上の酸素を含有する水蒸気を混合し、350℃以上に加熱した対象基板と接触させ、対象基板表面に目的とする単一又は複合酸化物被膜を作成させる事を特徴とする化学気相析出法による酸化物の製造法。

2 化学気相析出法において対象となる金属

のβ-ジケトン錯体の単一又は複合蒸気とキャリアガスとしての不活性混合ガスに錯体中に含有される金属元素の酸化に必要な当量以上の酸素を含有する水蒸気を混合し、350℃以上に加熱した電気管状炉中を通過させ、目的とする単一又は複合酸化物微粉末を作成させる事を特徴とする化学気相析出法による酸化物の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、β-ジケトン金属錯体を化学気相析出法(CVD法)による単一酸化物若しくは複合酸化物の原料金属化合物として使用し、酸化ガスとして、水蒸気を使用する新しい化学気相析出法に関するもので、化学気相析出法において蒸着の対象となる金属のβ-ジケトン錯体の単一又は複合

蒸気とキャリアーガスとしての不活性混合ガスに、  
 融体中に含有される金属元素の酸化に必要な当量  
 以上の酸素を含有する水蒸気を混合し、350℃以  
 上に加熱した対象基板と接触させ、対象基板表面  
 に目的とする単一又は複合酸化物被膜を作成させ  
 る事を特徴とするものである。

また、基板に蒸着させる方法の代わりに350℃以  
 上に加熱した電気管状炉中を通過させて、単一又  
 は複合酸化物微粉末を作成させる事を特徴とする  
 ものである。

化学析出法(CVD法)は半導体、エレクトロニ  
 クス工業の基本的な技術として発展し、主要電子  
 機器の重要部品の製造プロセスとして極めて一般  
 的なものとなつている。

また、エレクトロニクス工業以外に宇宙、原子力、

航空機での苛酷な環境に耐える耐熱、耐摩耗性、  
 耐蝕性が要求される部品コーティング膜の形成法と  
 しても重要であり、高速度工具鋼の性能改善用被  
 膜の作成法としても大きな発展が見られている。  
 しかして、これらCVD法による酸化物被膜の主  
 体は、単一酸化物、若しくは複合酸化物被膜の作  
 成であるが、公知のCVD法酸化物被膜の作成方  
 法について考えて見ると、次に述べる多くの欠点  
 を有し、その発展をはばんでいる事は否定出来ず、  
 これらの欠点を改善した方法の出現により、一般  
 金属の耐熱材料表面処理への応用などより幅広い  
 分野に発展も可能と考えられる。

公知の酸化物化学気相析出法に使用される金属化  
 合物はハロゲン化合物が主体であり、一部金属のア  
 ルキル化合物、アルコキシド化合物を使用する試

みもあるのが現状である。

また酸化反応ガスとしてはCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガス、  
 水蒸気、O<sub>2</sub>ガスが使用されており、これらを一括  
 して示すと次に示す第1表に一括され、以下第1  
 表から公知方法の欠点と、本発明の利点及び特長  
 について述べる。

第1表 公知方法による金属酸化物被膜作成原料と反応ガス及び主反応と応用

目的酸化物	主生成反応	析出温度	応用
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (薄膜)	$2AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6HCl$	1400~1600	防護塗
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (薄膜)	$2Al(CH_3)_3 + 9O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 6CO_2 + 9H_2O$	300~500	表面保護膜(MOS, IC)
"	$2Al(C_2H_5)_3 + 21O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 12CO_2 + 15H_2O$	350~500	多層配線用絶縁膜
"	$Al(i-OC_2H_5)_3 \rightarrow Al_2O_3 + xC_2H_6 + yH_2O$	350~450	表面保護膜(工具用)
"	$2AlCl_3 + 3CO_2 + 3H_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3CO + 6HCl$	800~900	ICメモリ(MAOS)
"	$Al(D_2C_2H_5)_3 \xrightarrow{-O_2} Al_2O_3 + mH_2O + nCO_2$	800~1000	不明
TiO <sub>2</sub> (薄膜)	$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl$	~1000	表面保護膜
"	$Ti(OC_2H_5)_4 + CO_2 + 2H_2 \rightarrow TiO_2 + 4HCl + 2CO$	900~950	"
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (薄膜)	$2Ta(OC_2H_5)_5 \xrightarrow{N_2+O_2} Ta_2O_5 + 10H_2O + nCO_2$	800	表面保護膜
SnCl <sub>4</sub> (薄膜)	$SnCl_4 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 4HCl$	800~1000	"
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	キレート酸化反応詳細不明	500	陰極ルミネセンス
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	$TiCl_4 + SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow TiO_2-SiO_2 + 8HCl$	700~900	

表1に示すように公知方法の化学気相析出法によ  
 る酸化物被膜作成反応用金属化合物原料としては、  
 AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>など蒸気圧の大きなハロゲン化合  
 物が主体であり、例外を除いて一般に1000℃以  
 上の高温で化学析出反応を行なうのが普通で  
 あり、酸化性反応ガスとしては、水蒸気、H<sub>2</sub>O、  
 若しくはCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスを用いるのが現状で  
 ある。

しかしながら金属塩化物を用いる公知方法におい  
 ては、HClを含む腐蝕性ガスを含有する事による  
 装置並びに対象基板の腐蝕を伴い、各種金属の表  
 面上に直接析出させることは困難であり、被膜析  
 出対象物も高温含湿HClに耐蝕性をもつた材質に  
 限定され、更にこの方法が適用可能な酸化物も限  
 当金属元素が揮発性をもつたハロゲン化合物を有

する  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  などに限定され、複合酸化物としては  $TiO_2-SiO_2$  系,  $ZrO_2-SiO_2$  系など、対象元素の双方が揮発性の適合したハロゲナイドを有している場合に限定される。

ついで対象金属の有機化合物を出発原料とする方法に関しては、金属のアルキル化合物を用いる方法があり、化学析出温度も第1表中の  $Al_2O_3$  の例で見るように  $350\sim 500^\circ C$  と比較的低温度であり、反応ガスとしても  $O_2$  などを使用し、生成ガスも腐蝕性の低い  $CO_2$ ,  $H_2O$  に限定されるが、金属のアルキル化合物は空気酸素に対して極めて不安定であり、空気との接触により瞬間的に発火するなどの危険性があり、湿分とも烈しく反応するなどの工場の注意と、原料製造の困難性を伴い、また複合酸化物を作成する目的で、他金属とのハロゲナ

イドなどとの併用が非常に困難な欠点を有している。

ついで、有機金属化合物として、アルコキシド化合物を用いその熱分解による方法、並びに水蒸気を分解ガスとして使用する方法もあるが、熱分解では、対象基板への炭素の析出などの障害があり、ハロゲン化合物と併用して複合酸化物を作成するについては、反応条件が適合しないなどの欠点から殆んど行われていず、水蒸気を反応ガスとするアルコキシド化合物の水蒸気処理法についても同様な欠点が指摘できる。

またアルコキシド化合物が空気との接触による不安定性も大きな欠点の1つであり、その実用揮発温度の  $100\sim 200^\circ C$  で比較的不安定なことも使用を困難としており、複合酸化物生成に使用され

た例の報告は見出せない。

以上単独酸化被膜並びに複合酸化被膜の作成についての公知方法の欠点について述べたが、以下説明する本発明の方法は、これら公知方法の多くの欠点をカバーし、化学析出法による単一、若しくは複合酸化物の合成について、公知方法によつて現在実用化されている分野については、その困難性、腐蝕ガスの発生、析出温度の高さなどの多く問題を解決し、直接金属表面への析出を殆んどの場合について可能とし得るものである。

また複合酸化物の析出も極めて容易とする方法である。

即ち、 $Zn$  や  $Y$ ,  $Sm$ , レアース金属,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Mg$ ,  $Ba$  など従来そのハロゲナイドが低揮発性であるために研究が遅れている金属の複合酸化物、即

ち  $MnO-Fe_2O_3$ ,  $MnO-ZnO-Fe_2O_3$  系,  $BaO-Fe_2O_3$  系,  $MgO-Fe_2O_3$  系,  $Y_2O_3-Fe_2O_3$  系,  $Eu_2O_3-Fe_2O_3$  系,  $BaO-TiO_2$  系,  $Y_2O_3-ZrO_2$  系などの複合被膜の作成に道を拓き、化学析出法の応用領域の発展に大きな力を与えるものである。

発明者らは本発明方法の研究に着手するに当たつて、酸化物被膜の公知方法の出発点について、いずれの析出反応も基本的には  $AlCl_3$  と水の反応やアルコキシドと水の反応に見るように常温液相中において生ずる反応を高蒸気相中にまで延長して行つているのが特長であり、気相における化学析出の条件を研究決定したものと考えられるが、 $\beta$ -ジケトン金属錯体は常温で水との接触に対して安定なものが多く、そのためか、 $\beta$ -ジケトン金属錯体と水蒸気を反応ガスとする反応

が殆んど研究されていず、むしろ反応は800～1000℃での酸素による酸化が中心に研究されているが、発明者らの検討の結果では、酸素による酸化は結果的に再現性に乏しく、発明者らが期待する350～800℃の低温での化学気相析出は全く期待出来なかつた。

これらの事から発明者らは、350～800℃の比較的低温度で安定に化学析出を行い得る方法としてβ-ジケトン金属錯体の不活性キャリアーガスと水蒸気との反応性について総合的に検討した。

まずAl, Ti, Mg, Ba, Zr, Zn, Mn, Fe, Y, Euなどの重金属元素のβ-ジケトン錯体の合成については検討の結果、いずれにも280℃以下の温度で化学気相析出に使用し得る揮発性を有するβ-ジケトン金属錯体の合成が可能であり、またβ-ジケ

比になる如く、設定温度にそれぞれ加熱し、不活性ガスをキャリアーガスとして混合し水蒸気と上述の基準で反応せしめると希望のモル比をもつた複合酸化物を容易に得ることができる。

更に、揮発性の高いハロゲン化金属化合物とハロゲン化合物としては揮発性が低く化学気相析出法に使用し得ないハロゲン化合物しかない対象金属のβ-ジケトン錯体について、両金属のモル比を必要とするキャリアーガスの存在下で、予定比率として、水蒸気と反応せしめた場合、これまで充分検討できなかった複合酸化物系について、350～800℃の低温で殆んど定量的な化学気相析出法による複合酸化物を被膜としてまた微粉末として作成する事を確認することが出来たのである。

このように本発明は在来のCVD法の欠点を解決

トン錯体と不活性キャリアーガス、混合ガスに水蒸気を混合し、水蒸気の保有する結合酸素とβ-ジケトンが含有する金属原子が、気相化学蒸着の対象となる酸化物を形成する当量以上の比率となる如く混合し、380℃以上に加熱した被膜生成対象基板に接触させた場合、殆んど定量的に該当酸化物が析出することを確認した。

水とβ-ジケトン錯体の反応機構の詳細は未だ明らかに確証していないが、β-ジケトン金属錯体が一旦水和物を形成し、その水和物が基板表面で分解して、目的とする金属酸化物とCO<sub>2</sub>、水素、炭化水素に分解し、水蒸気の混合比率が大きな場合は主としてCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に分解し、装置や基板などの腐蝕の問題はない。

更に異なつた金属のβ-ジケトン錯体を予定モル

し、且つ幾多の秀れた特長を発揮するものである。次に本発明の実施例を説明すると次の通りである。

(1) アルミニウムアセチルアセトンAl(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>のガスを3%含む酸素ガスを180<sup>mℓ</sup>/<sub>sec</sub>の流速で図1に示すようなパイプックス製若しくは二重管型ノズルへ送り込む。

一方、15%の水蒸気ガスを含む酸素ガスを540<sup>mℓ</sup>/<sub>sec</sub>の流速で同じく二重管型ノズルへ送り込む。

錯体ガスと水蒸気ガスのモル比は $\frac{1}{15}$ である。ノズル中で混合された二種類のガスは350℃に加熱されたSi基板(2cm×2cm)に吹きつけられた。

析出速度は8300<sup>Å</sup>/<sub>min</sub>であつた。

生成したアルミナ被膜の性質を表1に示す。

表 1

生成物	アルミナ( $Al_2O_3$ )
基板温度	350℃
X線による構造	アモルファス
粒径	0.5 $\mu$ 以下
膜厚	25 $\mu$

尚、反応によつて生成したガスは全く、S1基板を腐食することなく、良好なアルミナ被膜のみを生じた。

また、アモルファスアルミナ被膜はArガス中1000℃2hrの熱処理により $\alpha$ -アルミナへと変化した。

また、ノズルと基板との距離は1.5 cmである。

- (2) マグネシウムアセチルアセトン  $Mg(C_2H_3O_2)_2$  の昇華性ガスを2%含む窒素ガスを180  $me/min$  の流

り込む。

一方、10%の水蒸気ガスを含む窒素ガスを600  $me/sec$  の流速で同じノズルへ送り込む。

錯体ガスと水蒸気ガスのモル比は $\frac{1}{11}$ である。

ノズル中で混合されたガスはS1基板(2 cm × 2 cm)に吹きつけられた。

析出速度は基板温度500℃で7500  $^{\circ}A/min$  であつた。

生成した被膜の性質を表3に示す。

表 3

生成物	ZnO
基板温度	500℃
結晶構造	六方晶
粒径	0.3 $\mu$ 以下
膜厚	20 $\mu$

速でノズルへ送り込む。

一方、10%の水蒸気ガスを含む窒素ガスを300  $me/min$  の流速で同じノズルへ送り込む。

錯体ガスと水蒸気ガスのモル比は $\frac{1}{83}$ である。

ノズル中で混合されたガスはS1基板(2 cm × 2 cm)に吹きつけられた。

被膜の性質を表2に示す。

表 2

生成物	マグネシア( $MgO$ )
基板温度	350℃
結晶構造	岩塩型
粒径	0.5 $\mu$ 以下
膜厚	3.6 $\mu$

- (3) 亜鉛アセチルアセトン  $Zn(C_2H_3O_2)_2$  のガスを3%含む窒素ガスを180  $me/sec$  の流速でノズルへ送

尚、生成したZnO被膜は図2に示すように、X線回折図形からC軸方向に強い方向性が見られた。

上は本発明により得られたZnO被膜のX線回折図形、下は市販のZnO粉末のX線回折図形である。

- (4) マンガンアセチルアセトン  $Mn(C_2H_3O_2)_2$  の昇華性ガスを2%含む窒素ガスを90  $me/min$  の流速で、一方鉄アセチルアセトン  $Fe(C_2H_3O_2)_3$  の昇華性ガス2%を含む窒素ガスを180  $me/min$  の流速で送り、両錯体ガスを混合し、ノズル中へ送り込む。
- また、一方40%の水蒸気ガスを含む窒素ガスを300  $me/min$  の流速で同じノズル中を送り込む。
- マンガンアセチルアセトン、鉄アセチルアセトン、水蒸気のモル比はそれぞれ1:2:67で

ある。

ノズル中で混合されたガスは Si 基板 (2 cm × 2 cm) に吹きつけられた。

ノズルの先端から基板までの距離は 1.5 cm である。

被膜の析出速度は基板温度 800°C で 4200 Å/min であった。

被膜の性質を表 4 に示す。

表 4

生成物	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
基板温度	800°C
結晶構造	スピネル型
粒 径	0.5 μ 以下
膜 厚	10.5 μ

表 5

生成物	イットリア含有ジルコニア
基板温度	800°C
結晶構造	立方晶
粒 径	0.3 μ 以下
膜 厚	28 μ

尚、被膜の析出速度は 5800 Å/min であった。

- (6) TiCl<sub>4</sub> ガスを 3 % 含む Ar ガス 120 ml/min と鉛テ  
ノイルトリフルオロアセトン Pb (TTA)<sub>2</sub> ガスを 3  
% 含む Ar ガス 120 ml/min を混合し、ノズル中へ  
送る。

一方、水蒸気ガス 30 % を含むアルゴンガスを  
480 ml/min の流速でノズル中に送り込む。

TiCl<sub>4</sub>, Pb (TTA)<sub>2</sub>, 水蒸気ガスのモル比はそれ  
ぞれ 1 : 1 : 40 である。

特開昭57-118002(6)

- (5) ジルコニウムアセチルアセトン Zr (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> の

昇華性ガスを 3 % 含むアルゴンガス 180 ml/min  
とイットリウムジビバロイルメタン Y (C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>  
ガス 1 % を含むアルゴンガス 90 ml/min を混合し  
ノズルへ送り込む。

一方、30 % の水蒸気ガスを含むアルゴンガスを  
480 ml/min の流速でノズル中へ送った。

ジルコニウムアセチルアセトン、イットリウム  
ジビバロイルメタン、水蒸気のモル比はそれぞ  
れ 1 : 0.17 : 27 である。

ノズル中で混合された錯体ガスと水蒸気ガスは  
800°C に加熱された Si 基板上に吹きつけられ  
た。

生成したイットリア含有ジルコニアの性質は表  
5 の通りである。

ノズル中で混合されたガスは Si 基板 (2 cm ×  
2 cm) に吹きつけられた、生成した PbTiO<sub>3</sub> の性  
質は表 6 の通りである。

表 6

生成物	PbTiO <sub>3</sub>
基板温度	800°C
結晶構造	ペロブスカイト型
粒 径	0.3 μ 以下
膜 厚	34 μ

尚、被膜の析出速度は 5500 Å/min であった。

- (7) カルシウムアセチルアセトン Ca (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> を 3 %  
含む Ar ガス 120 ml/min とチタンアルコキシル F Ti  
(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> を 3 % 含む Ar ガス 120 ml/min を混合し、  
ノズルへ送る。

一方、水蒸気ガスを 30 % 含んだ Ar ガス 480

$\text{ml}_{\text{min}}$  もノズル中へ送る。

それぞれのモル比は 1 : 1 : 40 である。

ノズル中で混合されたガスは 800℃ に加熱され

た Si 基板 (2 cm × 2 cm) に吹きつけられた。

被膜の析出速度は 6200  $\text{\AA}/\text{min}$  であつた。

生成した  $\text{CaTiO}_3$  の性質を表 7 の通りである。

表 7

生成物	$\text{CaTiO}_3$
基板温度	800℃
結晶構造	ペロブスカイト型
粒 径	0.5 $\mu$ 以下
膜 厚	30 $\mu$

- (8) ユーロピウムジビバロイルメタン  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を  
3% 含むアルゴンガス 120  $\text{ml}_{\text{min}}$  と鉄アセチルア  
セトン 3% を含む Ar ガス 200  $\text{ml}_{\text{min}}$  を混合し、更

#### 製 法

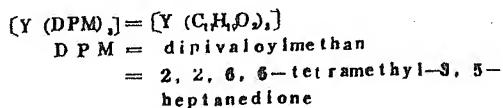
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.05 \text{ mol}$  (20.2 g) を水に溶かし、  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  を徐々に加えて、水酸化物を沈殿さ  
せ、溶液を中性にする。

その後、アセチルアセトン 0.15  $\text{mol}$  (15.5  
 $\text{ml}$ ) を加えて、30 分間還流する。

冷却後、濾過して、未反応のアセチルアセ  
トンを除くために、温水で洗浄する。

最後に真空デシケータ中で乾燥する。

#### Y (DPM)<sub>3</sub> の合成法



#### 製 法

ジビバロイルメタンの 0.06  $\text{mol}$  をエタノー

特開昭57-118002(7)

に水蒸気ガス 10% を含むアルゴンガス 500

$\text{ml}_{\text{min}}$  と共に内径 30 mm の炉心管を持つ電気

管状炉 (800℃) 中に送り込まれた。

それぞれのモル比は 3 : 5 : 42 である。

電気管状炉の炉心管内部から捕集された  $\text{Eu}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}$

ガーネット微粉末の性質を表 8 に示す。

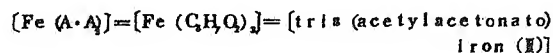
表 8

生成物	$\text{Eu}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}$ ガーネット
焼成温度	800℃
結晶系	六方晶系
粒 径	0.3 $\mu$ 以下

尚本発明における代表的な  $\beta$ -ジケトン錯体の調

製例を示すと次の通りである。

$\text{Fe}(\text{A}\cdot\text{A})_3$  の合成法



ル 30  $\text{ml}$  に溶かし、排気装置に接続された  
ストッパコック付きの肉厚フラスコ中に入  
れる。

次に、 $\text{NaOH}$  2.4 g を 50% エタノール  
50  $\text{ml}$  に溶かした溶液を加える。

反応物はマグネティックスターラーで連続  
的に攪拌する。

更に、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 0.02  $\text{mol}$  を 50%  
エタノール 50  $\text{ml}$  に溶かして加える。

直ちにフラスコ内を真空にして、密封し、  
2 時間攪拌する。

次に、溶液の量が最初の量の半分になるま  
で減圧蒸留をする。

そして、蒸留水の 350  $\text{ml}$  を加えて沈殿を析  
出させる。

析出した Y (DPM)<sub>3</sub> は素速く真空爐過し、乾燥する。

その結晶は真空中で n-ヘキサンから再結晶され、更に真空乾燥される。(m.p. = 177~180℃)

次に β-ジケトン錯体の具体的な化合物例 (カッコ内は揮発温度) を示す。

(1) アセチルアセトン

Ca (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (270℃), Mg (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (240℃)  
Cd (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (240℃), Zr (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃)  
V (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (160℃), Cr (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃)  
Rh (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (160℃), Ni (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (160℃)  
Pt (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃), Cu (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃)  
Th (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (160℃), Mn (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃)  
Fe (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃), Co (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃)

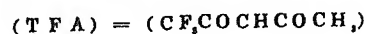
Th (DPM)<sub>3</sub> (180℃), Zr (DPM)<sub>3</sub> (180℃)  
Ti (DPM)<sub>3</sub> (180℃), Sn (DPM)<sub>3</sub> (190℃)  
Hf (DPM)<sub>3</sub> (180℃).

(3) ヘキサフルオロアセチルアセトン錯体



Ba (HFAA)<sub>2</sub> (220℃), La (HFAA)<sub>3</sub> (170℃)  
Th (HFAA)<sub>4</sub> (170℃), Zr (HFAA)<sub>4</sub> (200℃)  
Hf (HFAA)<sub>4</sub> (200℃).

(4) トリフルオロアセチルアセトン錯体



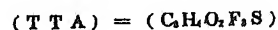
Ce (TFA)<sub>3</sub> (140℃), Th (TFA)<sub>4</sub> (140℃)  
Mg (TFA)<sub>2</sub> (170℃), Ba (TFA)<sub>2</sub> (240℃)  
Ga (TFA)<sub>3</sub> (140℃), Zr (TFA)<sub>4</sub> (150℃)

Pd (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃), Hg (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (130℃)  
Ga (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃), In (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (150℃)  
Al (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (160℃), Zn (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (100℃)  
Be (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (90℃), Sc (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (200℃)  
U (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (200℃), Ti (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (140℃)  
Hf (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (200℃).

(2) ジピバロイルメタン錯体 (DPM) = (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)

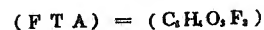
La (DPM)<sub>3</sub> (200℃), Ce (DPM)<sub>3</sub> (190℃)  
Pr (DPM)<sub>3</sub> (190℃), Nd (DPM)<sub>3</sub> (190℃)  
Sm (DPM)<sub>3</sub> (190℃), Eu (DPM)<sub>3</sub> (190℃)  
Gd (DPM)<sub>3</sub> (200℃), Tb (DPM)<sub>3</sub> (170℃)  
Dy (DPM)<sub>3</sub> (170℃), Ho (DPM)<sub>3</sub> (160℃)  
Er (DPM)<sub>3</sub> (160℃), Tm (DPM)<sub>3</sub> (160℃)  
Yb (DPM)<sub>3</sub> (160℃), Lu (DPM)<sub>3</sub> (160℃)  
Sc (DPM)<sub>3</sub> (140℃), Y (DPM)<sub>3</sub> (160℃)

(5) テノイルトリフルオロアセトン錯体



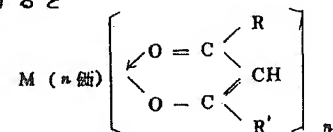
Pd (TTA)<sub>2</sub> (220℃), Ba (TTA)<sub>2</sub> (200℃)  
Pb (TTA)<sub>2</sub> (220℃), U (TTA)<sub>4</sub> (240℃)  
Cd (TTA)<sub>2</sub> (250℃).

(6) フロイルトリフルオロアセトン錯体



Pd (FTA)<sub>2</sub> (210℃), Ba (FTA)<sub>2</sub> (190℃)  
Pb (FTA)<sub>2</sub> (210℃).

また金属 (M) の β-ジケトン錯体の一般式は価数を n とすると



ここで R 及び R' は CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O の

うちのいずれか1つを示す。

4 図面の簡単な説明

図1はノズル断面図、図2はX線回折図である。

昭和55年12月29日

出願人 鎌 田 喜一郎

代理人 吉 井 昭



図 1

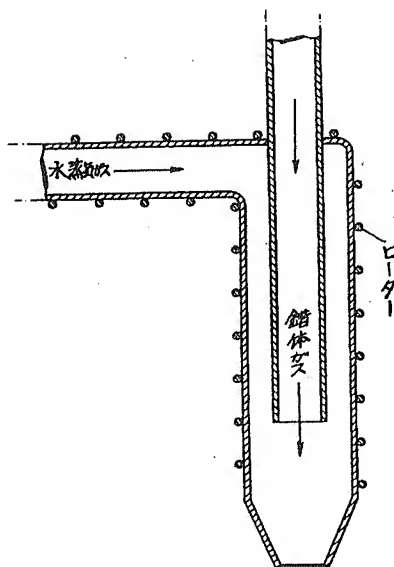
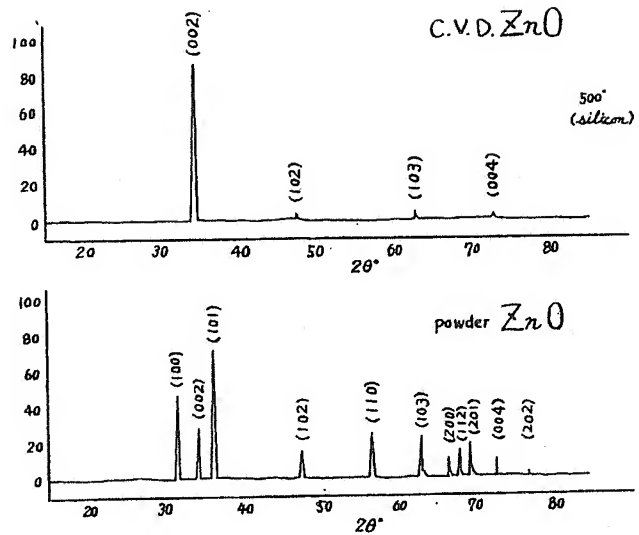


図 2



手続補正書(方式)

昭和56年11月26日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年特願第189561号

2. 発明の名称

化学気相析出法による酸化物の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

鎌田 喜一郎

4. 代理人

(6001)

新嘉坡長岡市城内町3丁目5番地8  
弁理士 吉 井 昭 米  
電話 長岡(0258) 33-1069 89



5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日  
(自発)

6. 補正の対象 1 明細書中「特許請求の範囲」「発明の詳細な説明」「図面の簡単な説明」の欄

2 図面「図2」「図3」「図4」

7. 補正の内容

1, 2 別紙の通り



特開昭57-118002(10)

昭55-189561号手続補正書

本願に附し明細書中下記の箇所を補正する。

記

1 特許請求の範囲を次の様に補正する。

「1 化学学気相析出法において蒸着の対象となる金属の $\beta$ -ジェットン錯体の単一又は複合蒸気とキャリアーガスとしての不活性混合ガスに錯体中に含有される金属元素の酸化に必要な当量以上の酸素を含有する水蒸気を混合し、加熱した対象基板と接触させ、対象基板表面に目的とする単一又は複合酸化物被膜を作成させる事の特徴とする化学気相析出法による酸化物の製造法。

2 化学気相析出法において対象となる金

属の $\beta$ -ジェットン錯体の単一又は複合蒸気とキャリアーガスとしての不活性混合ガスに錯体中に含有される金属元素の酸化に必要な当量以上の酸素を含有する水蒸気を混合し、加熱した電気管状炉中を通過させ、目的とする単一又は複合酸化物微粉末を作成させる事の特徴とする化学気相析出法による酸化物の製造法。」

2 第3頁第3行目～第3頁第4行目までの「水蒸気を混合し、350℃以上に加熱した対象基板を」とあるを「水蒸気を混合し、加熱した対象基板を」と補正する。

3 第3頁第7行目～第3頁第8行目までの「蒸着させる方法の代わりに350℃以上に加熱した」とあるを「蒸着させる方法の代わりに

加熱した」と補正する。

4 第3頁第11行目の「化学析出法(CVD法)」とあるを「化学気相析出法(CVD法)」と補正する。

5 第9頁第2行目の「以上単独酸化被膜並びに」とあるを「以上、単独酸化被膜並びに」と補正する。

6 第9頁第8行目～第9頁第9行目までの「多くの問題を解決し、」とあるを「多くの問題を解決し、」と補正する。

7 第9頁第13行目の「レアースメタル」とあるを「レアアースメタル」と補正する。

8 第11頁第6行目と第11頁第7行目の間

に次の文章を加入する。

のガスとの反応を根本的に研究した。

酸素、空気、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、水蒸気、アルゴン等のガスとβ-ジケトン錯体を用いた化学気相析出を行つた結果、酸素ガスによる反応は薄膜を生成しないばかりでなく、むしろ薄膜生成に有害であることを確認し、更に水蒸気ガスが最も有効な反応ガスであることをつきとめた。」

9 第11頁第7行目の「これらの事から発明者らは、」とあるを「これらの事から発明者は、」と補正する。

10 第13頁第11行目～第13頁第12行目の「350～800℃」とあるを「80～800℃」と補正する。

11 第14頁第5行目～第14頁第6行目まで

である。」

17 第18頁第13行目の「同じノズル中を送り込む。」とあるを「同じノズル中へ送り込む。」と補正する。

18 第19頁第6行目の「4200 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」とあるを「4200 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」と補正する。

19 第19頁表4中「結晶溶解」とあるを「結晶構造」と補正する。

20 第21頁第1行目の「5800 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」とあるを「5800 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」と補正する。

21 第22頁第4行目の「5500 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」とあるを「5500 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」と補正する。

22 第23頁第5行目の「6200 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」とあるを「6200 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」と補正する。

23 第24頁第2行目の「内径30mm P」とあ

る「バイレックス製若しくは二重管型ノズルへ」とあるを「バイレックス製若しくはステンレス製二重管ノズルへ」と補正する。

12 第14頁第14行目の「8300 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」とあるを「8300 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」と補正する。

13 第15頁表1の下に次の文章を加入する。  
「図2は生成したアルミナ表面の電子顕微鏡写真である。」

14 第17頁第7行目の「7500 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」とあるを「7500 $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$ 」と補正する。

15 第18頁第1行目の「図2に示すように、」とあるを「図3に示すように、」と補正する。

16 第18頁第6行目と第7行目の間に次の文章を加入する。

「図4は生成したZnO表面の電子顕微鏡写真

るを「内径30mmφ」と補正する。

24 第24頁第6行目の「ガーネット微粉末」とあるを「ガーネット微粉末」と補正する。

25 第28頁第14行目の「Lu (DPM) (160℃)」とあるを「Lu (DPM), (160℃)」と補正する。

26 第9頁第2行目の「以上、単独酸化被膜並びに複合酸化被膜の作成に」とあるを「以上、単独酸化物被膜並びに複合酸化物被膜の作成に」と補正する。

27 第10頁第6行目の「発明者らは」とあるを「発明者は」と補正する。

28 第11頁第3行目～第11頁第5行目までの「発明者らの検討の・・・・発明者らが期待する」とあるを「発明者の検討の結果では、酸素による酸化は結果的に再現性に乏し

く、発明者が期待する」と補正する。

2 は電子顕微鏡写真、図3 はX線回折図、図

29 第12頁第4行目～第12頁第5行目まで

4 は電子顕微鏡写真である。」と補正する。

の「当量以上の比率となる如く混合し、350

℃以上に加熱した」とあるを「当量以上の比

昭和56年11月26日

率となる如く混合し、加熱した」と補正する。

出願人 飯 田 喜 一 郎

30 第12頁第11行目～第12頁第12行目

代理人 吉 井 昭

までの「目的とする金属酸化物とCO<sub>2</sub>、水素、

炭化水素に分解し、」とあるを「目的とする

金属酸化物とCO<sub>2</sub>、水素、炭化水素に分解し、

と補正する。

31 第28頁第15行目の「Sc (DPM<sub>2</sub>), (140℃),

Y (DPM<sub>2</sub>), (160℃)」とあるを「Sc (DPM<sub>2</sub>), (140℃),

Y (DPM<sub>2</sub>), (160℃)」と補正する。

32 第31頁第3行目の「図1は・・・・・・で

ある。」とあるを「図1はノズル断面図、図

図 2

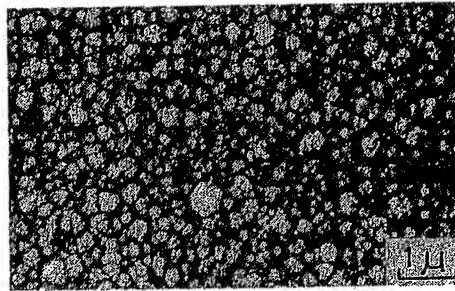


図 4

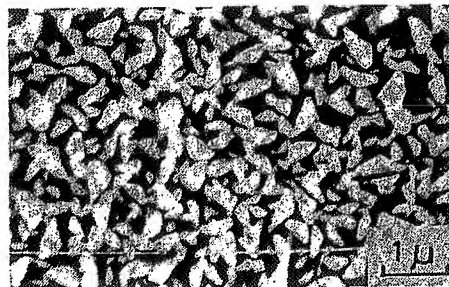


図 2

